

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2800258号

(45)発行日 平成10年(1998) 9月21日

(24)登録日 平成10年(1998) 7月10日

(51)Int.Cl.⁸
C 0 9 D 183/06
C 0 8 J 7/04
G 0 2 B 1/10

識別記号

F I
C 0 9 D 183/06
C 0 8 J 7/04 M
G 0 2 B 1/10 Z

請求項の数5 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平1-108564
(22)出願日 平成1年(1989) 4月27日
(65)公開番号 特開平2-284975
(43)公開日 平成2年(1990)11月22日
審査請求日 平成8年(1996) 4月25日

(73)特許権者 999999999
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(72)発明者 川嶋 淳史
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ
コーエプソン株式会社内
(72)発明者 井俣 毅明
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ
コーエプソン株式会社内
(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

審査官 宮坂 初男

(56)参考文献 特開 昭59-214801 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁸, D B名)
C09D 183/06

(54)【発明の名称】 コーティング組成物及びコーティング方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記のA成分及びB成分を含有し、かつ、
pHが2.0～5.0であることを特徴とするコーティング組成
物。

A成分：分子内に、エポキシ基を含有する有機基と、水
酸基又は加水分解可能な脱離基と、を有する有機ケイ素
化合物。

B成分：粒径10～500オングストロームであるフッ化マ
グネシウム又はフッ化カルシウムの微粒子。

【請求項2】 請求項1記載のコーティング組成物におい
て、

前記A成分を10～80重量%含有していることを特徴とす
るコーティング組成物。

【請求項3】 基材上に、下記のA成分及びB成分を含有
しかつpHが2.0～5.0であるコーティング組成物を塗布す

2

る工程と、前記コーティング組成物を所定の温度で硬化
する工程と、を有することを特徴とするコーティング方
法。

A成分：分子内に、エポキシ基を含有する有機基と、水
酸基又は加水分解可能な脱離基と、を有する有機ケイ素
化合物。

B成分：粒径10～500オングストロームであるフッ化マ
グネシウム又はフッ化カルシウムの微粒子。

【請求項4】 請求項3記載のコーティング方法におい
て、

前記コーティング組成物が前記A成分を10～80重量%含
有することを特徴とするコーティング方法。

【請求項5】 請求項3記載のコーティング方法におい
て、

前記所定の温度が80～450℃であることを特徴とするコ

ーティング方法。

〔発明の詳細な説明〕

〔産業上の利用分野〕

本発明は、透明な光学材料の表面に被覆し、表面反射を低減し透過率をあげ、また、耐溶剤性、耐摩耗性、耐候性、耐熱性、染色性にすぐれた透明な硬化膜を得るためのコーティング組成物およびコーティング方法に関する。

〔発明の概要〕

本発明はコーティング組成物において、特定の金属フッ化物と有機シラン化合物を用い、pHを調整した組成物を、基材に分布・硬化によって実用上有用な反射防止効果と耐久性を得るものである。

〔従来の技術〕

従来からガラスあるいは透明プラスチックに低屈折率材料を積層し、表面反射を低減する方法が公知であり、一部実用化されている。たとえば真空蒸着法によるガラスへのフッ化マグネシウム薄膜の形成や、プラスチックレンズへの酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウムの多層膜の積層などが代表的な方法として知られている。

また一方、溶液を塗布し、表面反射を低減する方法もいくつか開示されている。例えば特開昭61-18901号公報には、ポリフルオロアルキレン基を有するビスシラン化合物を主成分とするコーティング剤が開示されている。また、パーフルオロポリマー薄膜をプラスチックレンズの表面にコーティングする方法が公知である（機能性含ふ素高分子、79頁、日刊工業新聞社（昭和57年出版））。また、フッ化マグネシウム超微粒子を水に分散させて得たゾルをレンズに塗布し乾燥させてフッ化マグネシウム被膜を形成する方法が公開されている。（日経産業新聞、昭和62年3月31日版）。

一方、膜の硬さと密着性を向上させるために、コロイド状シリカとエポキシシラン化合物を用い特定のpHにした組成物が知られている（特公昭61-12953号）。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来の技術のうち最も実用化の進んでいる真空蒸着による薄膜形成法は、高真空が必要であること、大面積を均一にコーティングすることが困難であること、大型の装置が必要で設備コストがかかること等の問題点を有する。また更に得られる膜は無機物質で構成されており、可撓性が充分でなく、基材への密着性が劣るという欠点を有する。特に基材がプラスチック等の耐熱性が劣るものについては、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムの材料を用いて密着性、膜強度の膜を得ることは不可能である。またこれらを改良するために、イオンプレーティング法やCVD法が開発されているが、充分な強度の膜は得られず、またプラスチック等の材料には充分な密着性が得られていないのが実情である。

次に、特開昭61-18901号に開示されたフルオロアル

キル系シラン化合物を成分とするコーティング組成物は、比較的低い屈折率を得ることは出来るが実用上不十分で、硬さ、染色性においては不満足なものである。パーフルオロ薄膜をプラスチックレンズの表面にコーティングする方法についても同様に硬さは不十分である。

また、フッ化マグネシウム微粒子の水分散ゾルをレンズに塗布し乾燥させフッ化マグネシウム被膜を形成する方法では塗膜は白濁する点、および耐水性に劣る点が問題である。

また、特公昭61-12953号のコーティング組成物は充分な硬さは出るが、その屈折率は1.5であり表面の反射を下げる用途には不向きである。

本発明はこのような欠点を改良し、表面反射を低減しかつ表面高硬度被膜を得るため種々検討して得られたものである。

〔課題を解決するための手段〕

（1）本発明のコーティング組成物は、下記のA成分及びB成分を含有し、かつ、pHが2.0～5.0であることを特徴とする（請求項1）。

20 A成分：分子内に、エポキシ基を含有する有機基と、水酸基又は加水分解可能な脱離基と、を有する有機ケイ素化合物。

B成分：粒径10～500オングストロームであるフッ化マグネシウム又はフッ化カルシウムの微粒子。

（2）本発明のコーティング組成物においては、前記A成分を10～80重量%含有していることが好ましい（請求項2）。

30 （3）本発明のコーティング方法は、基材上に、下記のA成分及びB成分を含有しかつpHが2.0～5.0であるコーティング組成物を塗布する工程と、前記コーティング組成物を所定の温度で硬化する工程と、を有することを特徴とする（請求項3）。

A成分：分子内に、エポキシ基を含有する有機基と、水酸基又は加水分解可能な脱離基と、を有する有機ケイ素化合物。

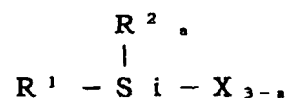
B成分：粒径10～500オングストロームであるフッ化マグネシウム又はフッ化カルシウムの微粒子。

40 （4）本発明のコーティング方法においては、前記コーティング組成物が前記A成分を10～80重量%含有することが好ましい（請求項4）。

（5）本発明のコーティング方法においては、前記所定の温度が80～450℃であることが好ましい（請求項5）。

〔作 用〕

ここでA成分の有機ケイ素化合物とは、一般式



50 （ただし、R¹はエポキシ基を有する官能基、R²は炭素数

1～6のアルキル基、ビニル基、アリール基、Xは炭素数1～4のアルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン基、水素基、水酸基を示し、aは0または1または2である）で示される化合物の加水分解物および、あるいは部分縮合物である。

代表的な具体例としては

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
γ-グリシドキシプロピル（メチ）ジメトキシシラン
β-（3、4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン
β-（3、4エポキシシクロヘキシル）エチル（メチル）ジメトキシシラン

等が挙げられる。

加水分解は、無機酸、あるいは有機酸の存在下水を加えて行う。

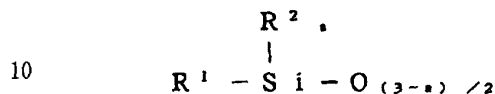
次にB成分である粒径50～500オングストロームであるフッ化マグネシウムあるいはフッ化カルシウム微粒子は、液相法で生成したものも気相法で生成したものも使用出来る。この粒径が50オングストローム以下であると塗膜の耐水性が不十分であり、一方500オングストローム以上であると塗膜が白濁するため使用出来ない。この粒径は、より好ましくは50～100オングストロームであることが望ましい。即ち、100オングストローム以下の粒径では、数個凝集をおこしても白濁の発生がなくコーティング作業がより容易になる。これら微粒子は、水その他、アルコールアルコキシアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ケトン、エステル、ジメチルホルムアミド等の溶剤中に分散したものが好ましいが、直接、粉体をコーティング液に分散してコロイド化し、コーティング液を作成することも出来る。

このAとBの他に、硬化触媒として、アルミニウムアセチルアセトン塩等の金属の配位化合物、過塩素酸アンモニウム等の過塩素酸塩類、塩化スズ等のルイス酸等の触媒を含むことができる。

このようにして得られたコーティング組成物は酸あるいはアルカリを添加し、pHを2.0から5.0となるように調整する。通常、有機シラン化合物の加水分解に用いる酸で調整する。pHが2.0以下では、コーティング液はゲル*

*化をおこし、pHが5.0以上では、液の寿命が短く硬い膜が得られない。

ここでAとBの組成は重量比として、Aは10～80パーセントが好ましい。Aが10重量パーセント以下では、バインダの効果が充分でなく得られる膜は脆く、またAが80重量パーセント以上、Bが20重量パーセント以下では、屈折率が低くならない。尚、Aは



として計算する。

組成物として、AおよびB以外に公知の方法でエポキシ化合物、有機ケイ素化合物、多価アルコールやポリエチレングリコール、ポリアクリル酸等の樹脂等を添加することが出来る。また、コーティング用界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、染料、顔料等を加えることも出来る。

また塗布は、常法に従いスプレー法、スピナー法、ディップコート法、ロールコート法等が応用出来る。

また基材は、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート等の合成樹脂、ガラス等の無機材料等に応用出来る。

これら基材に、本コーティング組成物よりなる塗液を塗布し、80°～450℃好ましくは、80℃～150℃で10分～10時間、熱硬化を行い硬化膜を得ることが出来る。

また、この膜厚は、光学膜厚（屈折率と実際の膜厚の積）として、光の波長の四分の一が望ましいが、特に限定せず用いられる。

本コーティング組成物は、それ自体として屈折率が低いフッ化マグネシウム（屈折率1.38）あるいはフッ化カルシウム（屈折率1.25）を用いバインダ成分として、これら無機粒子と反応・作用し強固な硬い膜形成可能な有機シラン化合物を用いたため、塗布、硬化して得られた膜は、均質で強固な、屈折率の低い膜を形成する。このため表面反射（γ）は、フレネルの式（1）により、

$$\gamma = \frac{(n_1^2 - n_0 n_3)^2}{(n_1^2 + n_0 n_3)^2} \quad \dots (1)$$

（ここでn₀は空気の屈折率、n₁は基材の屈折率、n₃は、本塗布の屈折率である。）

膜厚が、四分の一の奇数倍で上記最小値をとることができ、屈折率1.6の基材なら、屈折率1.26の薄膜について、四分の一の奇数倍の膜厚をとる波長の光反射は零となる。

このような作用により本コーティング組成物は反射を低減させるための効果を生かせるものである。

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中、部は重量部を表わす。

実施例1

攪拌装置を備えたフラスコに、フッ化マグネシウムゾル（粒径200オングストローム、分散媒メタノール、固形分濃度10%）300部および、エチレングリコール20

部、エチルセロソルブ80部水20部を加え、均一になるよう攪拌した。一方、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン55部および0.5規定塩酸水を9部を混合し加水分解反応を行わしめた。この混合物は反応とともに透明な溶液となった。この溶液3部を、先のフッ化マグネシウム分散液を加え、攪拌、混合した。さらに、シリコン系界面活性剤少量を加えたのち、滲過を行い塗液とした。

得られた塗液は、pHが2.6で、約5%の固型分を含んでいた。続いて、アルカリ性水溶液にて、表面処理を行ったジエチレングリコールビスアリルカーボネート製レンズに、スピンナー法にてコーティングを行った。即ち、レンズに塗液を塗布し、続いて、毎分2000回転で30秒間、回転させた。

こののち、レンズを100℃で2時間加熱したところ、良好な反射防止特性を有するレンズがえられた。

本レンズの片面の反射率は、2%であり、生地の反射率が4%であるのに対し、半分にすることができた。

また、コーティングの一般的特性として、

(i) 密着性：テープ剥し試験で良好。

(ii) 傷つきにくさ：良好

(iii) 染色性：分散塗料によるレンズ用染色液で同等の染色性を示した。

(iv) 耐候性：屋外暴露1ヶ月後も、膜の剥離や変色がなく良好。

(i)～(iv)の評価を行った結果、すべて良好な結果を示した。

実施例2

実施例1において、フッ化マグネシウムのかわりに、フッ化カルシウムゾルを用いること以外は実施例1と同様にして反射防止レンズを得た。液のpHは3.0であった。

このレンズは、実施例1と同様の試験評価を行ったところ、片面の反射率は、1.6%に減少していた。また(v)の耐候性では、やや耐水性が劣るため、硬さ劣化がみられたが実用上十分なものであった。

実施例3

実施例1において、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート製レンズのかわりに、耐摩耗性コート付レンズ(商品名「セイコーブラックスダイヤコートII」セイコーエプソン(株)製)プラノレンズを用いること以外は、実施例1と同様に行い、ハードコートを有する反射防止レンズを得た。

このレンズの試験の結果、傷つきにくさは、実施例1

のレンズより、数倍優れるレンズが得られた。また、染色性も良好であった。

実施例4～7

実施例1において、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート製レンズのかわりに下表のものに、ロールコート法で塗布すること以外は実施例1と同様に行い、反射防止能を有するパネルを得た。

表 コーティング用基材

実施例No	品名
4	ポリメチルメタクリレート板(15cm×40cm、厚さ3mmの板)
5	ポリエチレンテレフタレートフィルム(20cm×30cm厚さ0.5mm)
6	ポリカーボネート板(10cm×15cm、厚さ1mm)
7	ポリスチレン板(10cm×10cm、厚さ2mm)

比較例1

実施例1において、0.5規定塩酸水のかわりに、2規定塩酸水を用いたところ、液のpHは、約1.1となり、数時間のうちに沈澱を生じ、使用不可能であった。

比較例2

実施例1において、0.5規定塩酸水のかわりに、0.5規定水酸化ナトリウム水を用いたところ、液のpHは、7.5となり、レンズに塗布し硬化しても、コート膜は、傷つき易く、テッシュでふきおちてしまい、実用的ではなかった。

比較例3

実施例1において、フッ化マグネシウムゾル、300部のところを30部としたコーティング液を調合して、レンズに塗布・硬化したところ、表面反射の軽減はみられなかった。

比較例4

実施例1において、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン55部を、5.5部にすること以外は実施例1と同様に行ったところ、得られたコート膜はクラックが発生し実用的ではなかった。

〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明によれば、反射防止性能とハードコート性能を併せ持つ優れたコーティング膜を形成することができる。